

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/103944 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/31,
51/265, C07D 307/89, C07C 51/21

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005246

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2004 (15.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 23 817.4 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NETO, Samuel
[FR/DE]; R7,39, 68161 Mannheim (DE). ZÜHLKE, Jür-
gen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer
(DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Uhlandstr. 37a,
68167 Mannheim (DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE];
Burgstr. 28, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing phthalic anhydride during which the catalytic gas phase oxidation of o-xylol and/or naphthalene ensues over at least three layers of catalysts of increasing activity, whereby only the last layer of the catalyst system contains phosphorous, and the last layer contains at least 10 % by weight of vanadium (expressed as V₂O₅) with regard to the active mass of the catalyst and has a ratio of vanadium (expressed as V₂O₅) to phosphorous of greater than 35.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid bei dem die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin über mindestens drei Schichten von Katalysatoren zunehmender Aktivität erfolgt, wobei nur die letzte Schicht des Katalysatorsystems Phosphor enthält und weiterhin die letzte Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators und ein Verhältnis Vanadium (berechnet als V₂O₅) zu Phosphor von grösser als 35 aufweist.



WO 2004/103944 A1

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist.

- Phthalsäureanhydrid wird technisch durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Rohrbündelreaktoren hergestellt. Ausgangsmaterial ist ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden o-Xylol und/oder Naphthalin. Das Gemisch wird durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre (Rohrbündelreaktor) geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei sich in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin in der obersten, ersten Katalysatorschicht und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin in der untersten, letzten Katalysatorschicht befindet. Dies wurde anfangs in zwei übereinander liegenden Schichten, einer Ober- und einer Unterschicht realisiert (u. a. DE-A 40 13 051, DE-A 197 07 943, DE-A 25 46 268, US 4,469,878, EP-A 539 878, EP-A 286 448, EP-A 906 783). Seit den letzten Jahren wird vorwiegend ein Katalysatorsystem bestehend aus drei übereinanderliegenden Schichten, einer Ober-, Mittel- und Unterschicht, verwendet. Mit dieser Maßnahme kann das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend angepasst werden. In der unteren Schicht zum Gasaustritt hin gelegen wird dabei vornehmlich restliches o-Xylol oder Naphthalin und Zwischenprodukte wie beispielsweise o-Tolylaldehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Weiterhin werden aber auch Nebenprodukte wie beispielsweise Chinone weiteroxidiert.

- Die Möglichkeiten der Aktivitätsstrukturierung sind dabei sehr vielfältig. Eine besondere Beachtung findet in der folgenden Zusammenstellung des Stands der Technik die letzte Katalysatorschicht, insbesondere deren Phosphor- und Vanadiumgehalte und das Verhältnis zueinander (berechnet als V_2O_5 zu P). Trotz vielfacher Variation dieser Wertepaare im Stand der Technik gibt es noch Optimierungsbedarf in bezug auf die Aktivität und Selektivität der letzten Katalysatorschicht.

Die DE-A 198 23 262 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit drei in Schichten übereinander angeordnet Schalenkatalysatoren, wobei die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt und durch die Menge der aufgetragenen Aktivmasse und der Alkalidotierung gesteuert wird. In den Beispielen wird Phosphor in der zweiten und in der dritten Schicht verwendet. Vanadiumpentoxid wird mit weniger als 10 Gew.-% in der letzten Schicht verwendet, das Verhältnis von V_2O_5 zu P liegt bei 37.

EP-A 985 648 beschreibt die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit einem Katalysatorsystem, welches so strukturiert ist, dass die "Porosität" des Katalysators und damit die Aktivität vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang hin quasi kontinuierlich ansteigt. Die Porosität wird durch das freie Volumen zwischen den beschichteten Formkörpern der Schüttung im Reaktionsrohr definiert. In den Beispielen wird die Aktivitätsstrukturierung durch Hintereinanderschaltung von mindestens drei verschiedenen Katalysatoren realisiert, wobei die ersten zwei Schichten phosphorfrei sind und die Unterschicht 0.65 bis 0.87 Gew.-% Phosphor und 15 bis 20 Gew.-% Vanadiumpentoxid mit einem V_2O_5 / P Verhältnis von 17 bis 31 aufweist. Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten beträgt 70 bis 160 m²/g.

Die WO 03/70680 beschreibt ein mehrzoniges Katalysatorsystem. Die Aktivitätsstrukturierung erfolgt über die Aktivmassenmenge auf dem Träger, der Aktivmasse zugesetzten Menge an Dotierungen in Form von Alkalimetallverbindungen und über die Temperaturführung. Es wird beschrieben, dass die letzten beiden Schichten Phosphor enthalten, dass in der letzten Schicht 6 bis 9 Gew.-% Vanadiumpentoxid enthalten sind und dass das Verhältnis von V_2O_5 zu P zwischen 12 und 90 liegt.

In der EP-A 1063222 wird der Einsatz von drei oder mehrlagigen Katalysatoren beschrieben. Die Aktivität der einzelnen Zonen wird durch die Phosphormenge der Aktivmasse, die Menge der Aktivmasse auf dem Trägerring, die Menge der Alkalidotierung der Aktivmasse und der Füllhöhe der einzelnen Katalysatorlagen im Reaktionsrohr verändert. In den Beispielen werden Katalysatorsysteme beschrieben, die in allen Schichten Phosphor enthalten, die letzte Schicht weist 0,1 bis 0,4 Gew.-% Phosphor, ca. 5 Gew.-% Vanadium (umgerechnet zu V_2O_5) und ein Verhältnis von V_2O_5 zu P von 14 bis 40 auf.

Die Aktivitätssteigerung kann demnach durch folgende Maßnahmen oder Kombinationen hieraus erfolgen:

- (1) durch stetigen Anstieg des Phosphorgehalts,
- 5 (2) durch stetigen Anstieg des Aktivmassengehalts,
- (3) durch stetige Abnahme des Alkaligehalts,
- (4) durch stetige Abnahme des Leerraumes zwischen den einzelnen Katalysatoren
- (5) durch stetige Abnahme des Gehalts an Inertstoffen oder
- (6) durch stetige Zunahme der Temperatur

10

von der Oberschicht (Gaseintritt) zur Unterschicht (Gasaustritt).

Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren mit zunehmender Lebenszeit an Aktivität. Dies wirkt sich vorwiegend in der Hauptreaktionszone (Oberschicht) aus, da
15 dort die höchste Temperaturbelastung stattfindet. Die Hauptreaktionszone wandert dabei im Laufe der Katalysatorlebenszeit immer tiefer in das Katalysatorbett. Hieraus resultiert, dass Zwischen- und Nebenprodukte nicht mehr vollständig umgesetzt werden können, da sich die Hauptreaktionszone nun auch in Katalysatorzonen befindet, die weniger selektiv und verstärkt aktiv sind. Die Produktqualität des erzeugten Phthal-
20 säureanhydrids verschlechtert sich somit zunehmend. Dem Rückgang der Umsetzung und damit der Verschlechterung der Produktqualität kann zwar durch Erhöhung der Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Erhöhung der Salzbadtemperatur entgegengewirkt werden. Diese Temperaturerhöhung ist allerdings mit einem Rückgang der Ausbeute des Phthalsäureanhydrids verbunden.

25

Das Vorhandensein von Zwischen- und Nebenprodukten ist weiterhin umso größer, je höher die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff ist, da eine hohe Beladung das Wandern der Hauptreaktionszone tiefer in das Katalysatorbett verstärkt. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen von 60 bis
30 120 g/Nm³ erwünscht.

Die bei der Alterung, insbesondere im Zusammenhang mit einer hohen Beladung, zunehmenden Nebenprodukte umfassen nicht nur Phthalid (PHD), sondern auch insbesondere Anthrachinondicarbonsäure (ADCA) und Benzoylphthalsäureanhydrid
35 (Benzoyl-PSA), sowie nicht umgesetztes o-Xylol. Im Bezug auf die Verringerung von PHD konnten Verbesserungen erzielt werden (beispielsweise DE-A-198 23 262). Hinsichtlich der allgemeinen Nebenproduktbildung besteht allerdings weiterhin Optimierungsbedarf, insbesondere in Hinblick auf ADCA, da Spuren dieser Verbindungen zu einer Gelbfärbung des Phthalsäureanhydrids führen. Eine Reduzierung dieser

Nebenprodukte würde darüber hinaus die Aufarbeitung des Roh-Phthalsäureanhydrids erleichtern.

5 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zur Verfügung zu stellen, das trotz hoher Beladung Phthalsäureanhydrid mit verbesserter Produktqualität bei gleichbleibender oder verbesserter Ausbeute liefert. Neben der Verringerung des gesamten Nebenproduktgehaltes soll insbesondere das Nebenprodukt ADCA bei gleichbleibender oder verbesserter Ausbeute reduziert werden.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden konnte mittels eines Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von
15 der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, das dadurch gekennzeichnet ist, dass nur die letzte Katalysatorschicht Phosphor aufweist, dass in der letzten Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) bezogen
20 auf die Aktivmasse des Katalysators vorliegen und dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als V_2O_5) zu Phosphor einen Wert von größer als 35 aufweist.

Die oberen Katalysatorschichten sind phosphorfrei. Bevorzugt weist die letzte, unterste Katalysatorschicht einen Phosphorgehalt von weniger als 1 Gew.-% (berechnet als P)
25 bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators auf, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,05 bis 0,4 Gew.-%.

Bevorzugt beträgt die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht weniger als 40 % der Gesamtkatalysatorschüttungslänge aller Schichten; insbesondere beträgt
30 die Schüttungslänge der letzten Schicht weniger als 30 %, besonders bevorzugt weniger als 25 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten. Im Allgemeinen liegt die Mindestschüttungslänge dieser Schicht bei 16 %.

Die Schüttungslänge der ersten Katalysatorschicht (Oberschicht) in einem 3-Schichtenkatalysatorsystem macht vorzugsweise 27 bis 60 %, insbesondere 40 bis 55 % der
35 gesamten Katalysatorfüllhöhe im Reaktor aus. Die Schüttungslänge der Mittelschicht macht vorzugsweise 15 bis 55 %, bevorzugt 20 bis 40 % der Gesamtschüttungslänge aus. Bei einem 4-Schichtenkatalysatorsystem macht die Oberschicht vorteilhaft 27 bis 55 %, insbesondere 32 bis 47 %, die obere Mittelschicht 1 vorteilhaft 5 bis 22 %, bevorzugt 8 bis 18 % und die untere Mittelschicht 2 vorteilhaft 8 bis 35 %, insbesondere
40

12 bis 30 %, der Gesamtschüttungshöhe im Reaktor aus. Die Katalysatorschichten können auch gegebenenfalls auf mehrere Reaktoren verteilt werden. Typische Reaktoren weisen eine Füllhöhe von 2,5 bis 3,4 Metern auf.

- 5 Bevorzugt enthält die letzte, unterste Katalysatorschicht mehr als 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators, insbesondere 18 bis 22 Gew.-%.

- 10 Das Verhältnis von Vanadium (berechnet als V_2O_5) zu Phosphor (berechnet als P) in der letzten Katalysatorschicht ist vorteilhaft etwa 40 und größer als 40, bevorzugt 45 bis 100, besonders bevorzugt 50 bis 70.

- 15 Der Alkaligehalt in der Aktivmasse nimmt vorteilhaft von der obersten Katalysatorschicht zu den mittleren Schichten ab. In der letzten Katalysatorschicht ist vorteilhaft kein Alkali enthalten. In der ersten, obersten Katalysatorschicht ist der Alkaligehalt vorteilhaft kleiner als 1,1 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators, bevorzugt liegt der Alkaligehalt im Bereich von 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali. In der oder den mittleren Katalysatorschichten liegt der Gehalt an Alkali vorteilhaft bei 0,05 bis 0,6 Gew.-% (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die
20 Aktivmasse des Katalysators, insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Als Alkali wird bevorzugt Cäsium verwendet. Alkali in der Aktivmasse kann teilweise durch Erdalkali wie beispielsweise Barium, Calcium oder Magnesium ersetzt werden.

- 25 Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten des Katalysators liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 50 m^2/g , bevorzugt 5 bis 30 m^2/g , insbesondere 9 bis 27 m^2/g .

- Der Aktivmassenanteil liegt vorzugsweise bei 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere bei 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse.

- 30 Der Gehalt an ADCA ist bei einer Beladung von mindestens 80 g o-Xylol / Nm^3 Luft vorteilhaft kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 75 ppm bei einer zum Stand der Technik vergleichbaren oder verbesserten Ausbeute von ca. 113 % (erhaltenes Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent bezogen auf 100 %iges o-Xylol). Der Gehalt
35 an Benzoyl-PSA ist vorteilhaft kleiner als 20 ppm, insbesondere kleiner als 15 ppm.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Drei-Schichtenkatalysatorsystems weist

- 5 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 10 b) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 15 c) und der aktivste Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,43 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

20

wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

Das eingesetzte Titandioxid in Anatasform weist vorteilhaft eine BET Oberfläche von 5 bis 50 m^2/g auf, insbesondere 15 bis 30 m^2/g . Es können auch Mischungen von

25 Titandioxid in Anatasform mit unterschiedlicher BET Oberfläche eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die resultierende BET-Oberfläche einen Wert von 15 bis 30 m^2/g aufweist. Die einzelnen Katalysatorschichten können auch Titandioxid mit unterschiedlichen BET-Oberflächen aufweisen. Bevorzugt nimmt die BET-Oberfläche des eingesetzten Titandioxids von der Oberschicht a) zur Unterschicht c) zu.

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Vier-Schichtenkatalysatorsystems weist

- 35 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,

- 5 b1) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 10 b2) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 15 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- 15 c) und der aktivste Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% V_2O_5 , 0 bis 3 Gew.-% Sb_2O_3 , 0 bis 0,43 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest TiO_2 in Anatasform,
- wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

20 Bevorzugt werden drei bis fünf Schichten verwendet.

Allgemein können die Katalysatorschichten, z.B. a), b1), b2) und/oder c), auch so angeordnet sein, dass sie jeweils aus zwei oder mehreren Schichten bestehen. Diese Zwischenschichten haben vorteilhaft intermediate Katalysatorzusammensetzungen.

25 Anstelle von gegeneinander abgegrenzter Schichten der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher Übergang der Schichten und ein quasi-gleichmäßiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, dass man beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander
30 folgenden Katalysatoren vornimmt.

Als Katalysatoren sind oxidische Trägerkatalysatoren geeignet. Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemische davon verwendet man in der Regel kugelförmige, ringförmige oder
35 schalenförmige Träger aus einem Silikat, Siliciumcarbid, Porzellan, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Rutil, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat oder Mischungen davon. Besonders bewährt haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf den Träger aufgebracht ist. In der Aktivmasse liegt neben Titan-
40 dioxid als katalytisch aktiver Bestandteil vorzugsweise Vanadiumpentoxid vor. Weiter

- können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Derartige Promotoren sind beispielsweise die Alkalimetalloxide, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid. Die Alkalimetalloxide wirken beispielsweise als die Aktivität vermindernde und die Selektivität erhöhende Promotoren. Weiterhin können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt wurden (EP-A 744 214). Bevorzugt werden organische Binder wie in der DE-A 198 24 532 beschrieben verwendet. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE-A 21 06 796). Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.
- Die Katalysatoren werden zur Reaktion schichtweise in die Rohre eines Rohbündelreaktors gefüllt. Der am geringsten aktive Katalysator wird so im Festbett angeordnet, dass das Reaktionsgas zuerst mit diesem Katalysator und erst im Anschluss mit dem nächst aktiveren Katalysator in der folgenden Schicht in Kontakt kommt. Anschließend kommt das Reaktionsgas mit den noch aktiveren Katalysatorschichten in Kontakt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.
- Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C geleitet. Es wird vorteilhaft ein Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar, verwendet. Die Raumgeschwindigkeit liegt im allgemeinen bei 750 bis 5000 h⁻¹.
- Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas (Ausgangsgasgemisch) wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das

außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren, wie Stickstoff und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf und/oder Kohlendioxid, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 g bis 150 g je Nm^3 Gas, insbesondere mit 60 bis 120 g je Nm^3 , des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung so, dass in der ersten Reaktionszone der größte Teil des im Reaktionsgas enthaltenen o-Xylois und/oder Naphthalins umgesetzt wird.

Die Hot-Spot-Temperatur der obersten Schicht beträgt vorzugsweise 400 bis 470°C, in der oder den Mittelschichten eines mehrlagigen Katalysatorsystems ist sie vorteilhaft kleiner als 420°C, insbesondere kleiner 410°C.

Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator als den der untersten Schicht.

Phthalsäureanhydrid lässt sich erfindungsgemäß auch bei hohen Beladungen mit o-Xylol und/oder Naphthalin in hoher Ausbeute mit einer geringen Konzentration an Nebenprodukten, insbesondere einer sehr geringen Menge an ADCA und Benzoyl-PSA, herstellen.

Beispiele:

A. Herstellung der Katalysatoren

A.1 Herstellung des Katalysators 1 (3-Schichtenkatalysator)

35

Oberschicht (a)

35,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m^2/g), 65,58 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m^2/g), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend

aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, Außendurchmesser (AD) x Länge (L) x Innendurchmesser (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das
5 Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und
10 58,56 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht (b)

24,16 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 72,48 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g), 7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in
15 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))
20 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titan-
25 dioxid (TiO_2 -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Unterschicht (c)

22,07 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 88,28 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 27 m²/g), 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml
30 entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))
35 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid
40 (TiO_2 -2).

A.2. Herstellung des Katalysators 2 (4-Schichtenkatalysator)

Oberschicht (a)

- 5 29,27 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 69,80 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF $21 \text{ m}^2/\text{g}$), 7,83 g Vanadiumpentoxid, 2,61 g Antimonoxid, 0,49 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, (AD) \times (L) \times (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,36 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 27,20 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 63,46 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht 1 (b1)

- 20 24,61 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 74,46 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF $21 \text{ m}^2/\text{g}$), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,35 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, (AD) \times (L) \times (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,26 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht 2 (b2)

- 35 24,82 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 74,46 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF $21 \text{ m}^2/\text{g}$), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,135 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf
- 40

- 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Unterschicht (c)

- 17,23 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 69,09 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 27 m²/g), 21,97 g Vanadiumpentoxid, 1,55 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,38 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -3).

- A.3. Herstellung des Katalysators 3 (P-dotierte Mittelschicht - 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 1)

Oberschicht (a)

- 35,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 65,58 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht (b)

34,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 102,90 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 10,99 g Vanadiumpentoxid, 3,66 g Antimontrioxid, 2,30 g Ammoniumdihydrogenphosphat und 0,19 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 52 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,40 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Unterschicht (c)

22,07 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 88,28 g Anatas (TiO_2 -3, BET-OF $27 \text{ m}^2/\text{g}$), 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ($7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -3).

A.4. Herstellung des Katalysators 4 (P-dotierte Oberschicht und Mittelschicht - 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 2)

Oberschicht (a)

35,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF $9 \text{ m}^2/\text{g}$), 67,96 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF $20 \text{ m}^2/\text{g}$), 8,26 g Vanadiumpentoxid, 2,75 g Antimonoxid, 1,29 g Ammoniumdihydrogenphosphat, 0,47 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension

wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das
5 Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,30 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs),
10 31,54 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-2).

Mittelschicht (b)

34,32 g Anatas (TiO_2-1 , BET-OA 9 m²/g), 102,90 g Anatas (TiO_2-2 , BET-OA 20 m²/g), 10,99 g Vanadiumpentoxid, 3,66 g Antimontrioxid, 2,30 g Ammoniumdihydrogen-
15 phosphat und 0,19 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 52 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zuge-
20 geben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3),
25 0,40 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-2).

Unterschicht (c)

22,07 g Anatas (TiO_2-1 , BET-OA 9 m²/g), 88,28 g Anatas (TiO_2-3 , BET-OA 27 m²/g),
30 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf
35 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,37 Gew.-% Phosphor

(berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -3).

- 5 A.5. Herstellung des Katalysators 5 (7,12 Gew.-% V_2O_5 in Schicht (c), V_2O_5 / P = 19,2
- 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 3)

Oberschicht (a)

- 35,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m^2/g), 65,58 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m^2/g),
7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in
10 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene
Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend
aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen
wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf
1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))
15 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des
Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-
tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination
auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (be-
rechnet als Sb_2O_3), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titan-
20 dioxid (TiO_2 -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Mittelschicht (b)

- 24,16 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m^2/g), 72,48 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m^2/g),
7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in
25 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene
Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend
aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen
wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf
1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))
30 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des
Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-
tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination
auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (be-
rechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titan-
35 dioxid (TiO_2 -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

Unterschicht (c)

- 40,15 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m^2/g), 88,28 g Anatas (TiO_2 -3, BET-OF 27 m^2/g),
40 9,99 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml

entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -3).

A.6 Herstellung des Katalysators 6 (11,5 Gew.-% V_2O_5 in Schicht (c), V_2O_5 / P = 31,1 - 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 4)

15

Oberschicht (a)

35,32 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 65,58 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid (TiO_2 -2).

30

Mittelschicht (b)

24,16 g Anatas (TiO_2 -1, BET-OF 9 m²/g), 72,48 g Anatas (TiO_2 -2, BET-OF 20 m²/g), 7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-

40

tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb_2O_3), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-2).

5

Unterschicht (c)

34,00 g Anatas (TiO_2-1 , BET-OA 9 m²/g), 88,28 g Anatas (TiO_2-3 , BET-OA 27 m²/g), 16,14 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylacrylat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgespritzt und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 11,50 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid (TiO_2-3).

20

B Oxidation von o-Xylol zu PSA

B.1 3-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,60 m des Katalysators der Mittelschicht (b) und 1,50 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäure umgeben, eine 2 mm Thermohülse mit eingebautem Zulelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm³-Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 0 bis 100 g/Nm³ geleitet. Nach einer Laufzeit von 10-14 Tagen wird die o-Xylol-Zufuhr unterbrochen und der Katalysator über einen Zeitraum von 72 Stunden folgenden Bedingungen ausgesetzt: Salzbadtemperatur (SBT) von 410°C, Luft 2 Nm³/h. Dabei wurden bei 60-100 g o-Xylol/Nm³ die in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten ("PSA-Aubeute" bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol).

35

B.2 4-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,70 m des Katalysators der Mittelschicht 2 (b2), 0,50 m des Katalysators der Mittelschicht 1 (b1) und 1,30 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes

40

Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Im übrigen erfolgte die Versuchsdurchführung wie in B.1 angegeben.

5 Die Versuchsergebnisse nach der Aktivierung sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

	HST	Hot-Spot-Temperatur
10	OS	Oberschicht
	MS	Mittelschicht
	US	Unterschicht
	ROG	Reaktion-Outlet-Gas
	SBT	Salzbadtemperatur
15	PHD	Phthalid
	PSA	Phthalsäureanhydrid
	Benzoyl-PSA	4-Benzoylphthalsäureanhydrid
	ADCA	Anthrachinondicarbonsäureanhydrid

Tabelle 1: Herstellung von PSA bei 60-80 g o-Xylol / Nm³ Beladung mit einem 3-Schichtenkatalysator

Katalysator	1	3	4	5
3-Schichtenkatalysatoren	erfindungsgemäß	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Oberschicht	P-frei	P-frei	0,30 Gew.-% P	P-frei
Mittelschicht	P-frei	0,40 Gew.-% P	0,40 Gew.-% P	P-frei
Unterschicht: Letzte Lage	20 Gew.-% V ₂ O ₅	20 Gew.-% V ₂ O ₅	20 Gew.-% V ₂ O ₅	7,12 Gew.-% V ₂ O ₅
	0,37 Gew.-% P	0,37 Gew.-% P	0,37 Gew.-% P	0,37 Gew.-% P
	V ₂ O ₅ / P = 54,1	V ₂ O ₅ / P = 54,1	V ₂ O ₅ / P = 54,1	V ₂ O ₅ / P = 19,2
Beladung [g/Nm ³]	80	60	58	70
SBT [°C]	360	375	375	362
Laufzeit [d]	60	29	16	30
HST-OS [°C]	426	433	447	447
HST-MS [°C]	397	416	419	395
Durchschnittliche PSA-Ausbeute [m/m-%]	113,0	111,5	110,5	112,0
ADCA [ppm]	67	180	325	107
Benzoyl-PSA [ppm]	13	26	27	14
Rest o-Xylol [Gew.-%]	0,004	0,012	0,010	0,011
PHD [Gew.-%]	0,030	0,050	0,060	0,068

Tabelle 2: Herstellung von PSA bei 70-100 g o-Xylol / Nm³ Beladung mit einem 3-Schichten- und einem 4-Schichtenkatalysator

Katalysator	1	2	6
3- und 4-Schichtenkatalysatoren	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß 4-Schichtenkat	Vergleichsbeispiel 4
Oberschicht	P-frei	P-frei	P-frei
Mittelschicht 1	P-frei	P-frei	P-frei
Mittelschicht 2		P-frei	
Unterschicht: Letzte Lage	20 Gew.-% V ₂ O ₅ 0,37 Gew.-% P V ₂ O ₅ /P = 54,1	20 Gew.-% V ₂ O ₅ 0,37 Gew.-% P V ₂ O ₅ /P = 54,1	11,5 Gew.-% V ₂ O ₅ 0,37 Gew.-% P V ₂ O ₅ /P = 31,1
Beladung [g/Nm ³]	100	100	70
SBT [°C]	358	360	372
Laufzeit [d]	39	52	27
HST-OS [°C]	446	440	445
HST-MS [°C]	429	432	423
Durchschnittliche PSA-Ausbeute [m/m-%]	112,5	113,5	112,2
ADCA [ppm]	69	45	82
Benzoyl-PSA [ppm]	15	12	13
Rest o-Xylol [Gew.-%]	0,015	0,003	0,004
PHD [Gew.-%]	0,060	0,020	0,072

Zusammensetzung der Katalysatoren (%-Angaben = Gew.-%)

Katalysator 1

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	10	10
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	31,54	22,23	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	58,56	66,68	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	62,90
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	20,0
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,10	-
P [%]	-	-	0,37

5 Katalysator 2

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht 1	Mittelschicht 2	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	8	8	8
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	27,20	22,60	22,60	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	63,46	67,79	67,79	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	-	62,90
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	7,12	20,0
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,25	0,10	-
P [%]	-	-	-	0,37

Katalysator 3 - Vergleichsbeispiel

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	10	10
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	31,54	22,23	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	58,56	66,68	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	62,90
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	20,0
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,10	-
P [%]	-	0,40	0,37

Katalysator 4 - Vergleichsbeispiel

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	10	10
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	31,54	22,23	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	58,56	66,68	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	62,9
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	20,0
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,10	-
P [%]	0,30	0,40	0,37

Katalysator 5 - Vergleichsbeispiel

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	10	10
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	31,54	22,23	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	58,56	66,68	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	62,90
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	7,12
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,10	-
P [%]	-	-	0,37

5 Katalysator 6 - Vergleichsbeispiel

Katalysator	Oberschicht	Mittelschicht	Unterschicht
Aktivmasse [%]	8	10	10
TiO ₂ -1, 9 m ² /g [%]	31,54	22,23	15,73
TiO ₂ -2, 20 m ² /g [%]	58,56	66,68	-
TiO ₂ -3, 27 m ² /g [%]	-	-	62,90
V ₂ O ₅ [%]	7,12	7,12	11,50
Sb ₂ O ₃ [%]	2,37	2,37	-
Cs [%]	0,33	0,10	-
P [%]	-	-	0,37

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in
- 5 Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass nur die letzte Katalysatorschicht
- 10 Phosphor aufweist, dass in der letzten Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators vorliegen und dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als V_2O_5) zu Phosphor einen Wert von größer als 35 aufweist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht höchstens 40 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht höchstens 25 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten beträgt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als V_2O_5) zu Phosphor in der letzten Katalysatorschicht einen Wert von 40 bis 100 aufweist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht mindestens 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht 18 bis 22 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.
- 35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschicht weniger als 1,1 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschicht einen Alkaligehalt von 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse und die mittlere(n) Katalysatorschicht(en) einen Alkaligehalt von 0,05 bis 0,6 Gew.-% (berechnet als Alkalimetall) aufweisen.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Cäsium als Alkalimetallzusatz verwendet.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht weniger als 1 Gew.-% Phosphor aufweist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der Aktivmasse einen Wert von 5 bis 50 m²/g aufweist.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktivmassenanteil bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators bei 3 bis 15 Gew.-% liegt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Anthrachinondicarbonsäure im Produkt Phthalsäureanhydrid unter 75 ppm liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/005246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/31 C07C51/265 C07D307/89 C07C51/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 15 March 2000 (2000-03-15) cited in the application page 4, line 45 - page 5, line 4; claim 7; tables 1,2	1-13
A	DE 198 23 262 A (BASF AG) 2 December 1999 (1999-12-02) cited in the application page 3, line 39 - line 41; claim 1; table 1	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

20/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5815 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005246

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0985648	A	15-03-2000	AU 4722497 A	15-05-1998
			DE 69722261 D1	26-06-2003
			DE 69722261 T2	25-03-2004
			EP 0985648 A1	15-03-2000
			JP 3490684 B2	26-01-2004
			US 6369240 B1	09-04-2002
			CN 1237951 A	08-12-1999
			WO 9817608 A1	30-04-1998
			KR 2000052776 A	25-08-2000
			TW 415939 B	21-12-2000
			ZA 9709362 A	12-05-1998
<hr/>				
DE 19823262	A	02-12-1999	DE 19823262 A1	02-12-1999
			CN 1131859 B	24-12-2003
			DE 59904964 D1	15-05-2003
			WO 9961433 A1	02-12-1999
			EP 1084115 A1	21-03-2001
			ES 2197684 T3	01-01-2004
			ID 27092 A	01-03-2001
			JP 2002516319 T	04-06-2002
			TW 444004 B	01-07-2001
			US 6700000 B1	02-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005246

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C51/31 C07C51/265 C07D307/89 C07C51/21		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO) 15. März 2000 (2000-03-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 4; Anspruch 7; Tabellen 1,2	1-13
A	DE 198 23 262 A (BASF AG) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 39 - Zeile 41; Anspruch 1; Tabelle 1	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. September 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/09/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Härtinger, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005246

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0985648	A	15-03-2000	
		AU 4722497 A	15-05-1998
		DE 69722261 D1	26-06-2003
		DE 69722261 T2	25-03-2004
		EP 0985648 A1	15-03-2000
		JP 3490684 B2	26-01-2004
		US 6369240 B1	09-04-2002
		CN 1237951 A	08-12-1999
		WO 9817608 A1	30-04-1998
		KR 2000052776 A	25-08-2000
		TW 415939 B	21-12-2000
		ZA 9709362 A	12-05-1998
DE 19823262	A	02-12-1999	
		DE 19823262 A1	02-12-1999
		CN 1131859 B	24-12-2003
		DE 59904964 D1	15-05-2003
		WO 9961433 A1	02-12-1999
		EP 1084115 A1	21-03-2001
		ES 2197684 T3	01-01-2004
		ID 27092 A	01-03-2001
		JP 2002516319 T	04-06-2002
		TW 444004 B	01-07-2001
		US 6700000 B1	02-03-2004

